



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 23 956 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/057
C 04 B 35/14
A 61 L 24/02
A 61 K 6/06

②1 Aktenzeichen: 199 23 956.8
②2 Anmeldetag: 25. 5. 1999
④3 Offenlegungstag: 30. 11. 2000

DE 199 23 956 A 1

⑦1 Anmelder:
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79098
Freiburg, DE

⑦4 Vertreter:
Lederer, Keller & Riederer, 80538 München

⑦2 Erfinder:
Salk, Manfred, Dr., 79115 Freiburg, DE; Fischer,
Jens, Dr.Dr., Bern, CH

⑤6 Entgegenhaltungen:
JP 01009836 A(abstract)(online), JAPIO auf STN
(benutzt am 12.1.2000);
JP 03165773 A(abstract)(online), JAPIO auf STN
(benutzt am 12.1.2000);
J. Amer. Ceram. Soc., Vol.42,(1959),No.9,S.413;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Neuer keramischer Werkstoff und dessen Verwendung für Zahnfüllungen und Zahnprothesen

⑤7 Die Erfindung betrifft einen neuen keramischen Werkstoff, der als Hauptbestandteil $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einer Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ enthält. Der neue keramische Werkstoff zeigt sehr kurze Abbindezeiten, die beispielsweise von vier bis zehn Minuten eingestellt werden können, nach dem Abbinden eine ausgezeichnete Härte, die der von Amalgam vergleichbar ist und kann leicht an die natürliche Zahnfarbe angepaßt werden. Daher eignet sich der neue keramische Werkstoff besonders bevorzugt als Zahnfüllmaterial und für andere Anwendungen in der Zahnmedizin.

DE 199 23 956 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines nichtmetallisch-anorganischen Materials insbesondere für zahnärztliche Füllungen und Zahnprothesen sowie das Material selbst.

Zahnärztliche Füllungsmaterialien werden verwendet, um durch Karies entstandene Defekte, die durch den Zahnarzt gereinigt und für die Aufnahme einer Füllung präpariert wurden, zu verschließen und dabei die natürliche Form und Funktion des Zahnes wiederherzustellen. Da die Kavitäten unter-sich-gehende Stellen aufweisen, ist es zur Schonung der gesunden Zahnschubstanz unerlässlich, daß ein Füllungsmaterial zunächst plastisch in die Kavität eingebracht wird und dann dort aushärtet. Die Aushärtungsreaktion kann durch eine chemische Reaktion von zwei Reaktionspartnern ausgelöst werden, die im Moment des Legens der Füllung vermischt werden und dann sofort reagieren, oder es besteht die Möglichkeit, eine chemische Reaktion durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, z. B. UV-Licht zu initiieren (Photopolymerisation).

Generell besteht bei der Füllung von Kavitäten im Zahn die Schwierigkeit, daß das Füllungsmaterial möglichst den gleichen oder einen sehr ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten haben sollte, wie der Schmelz bzw. das Dentin des Zahns. Bestehen hier größere Unterschiede, kann ein Spalt zwischen Zahn und Füllung entstehen, durch den Bakterien eindringen können, so daß es unter der Füllung zur Kariesbildung kommt. Im allgemeinen können Bakterien dann in Risse und Spalten eindringen, wenn diese größer als 1 µm sind. In der folgenden Tabelle sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zahnschmelz bzw. Dentin und einigen bekannten Füllungsmaterialien sowie den daraus berechneten Spaltgrößen aufgeführt (Die Berechnungen wurden für einen Temperaturunterschied von 26 K und einen Füllungsdurchmesser von 4 mm durchgeführt):

Füllungsmaterial	$\alpha [10^{-6}/K]$	Spaltgröße [µm]
Schmelz	12	-
Dentin	8	-
Amalgam	27	0,9
PMMA	>70	>3,1
Composit	40-65	1,5-2,8

Lange Zeit war Silberamalgam der Werkstoff der Wahl für zahnärztliche Füllungen. Die Abbindereaktion beruht auf der metallurgischen Verbindung von Silber und Quecksilber. Wie alle anderen metallischen Werkstoffe korrodiert Amalgam in der Mundhöhle, dabei werden geringe Mengen Quecksilber freigesetzt. In der Bevölkerung, aber zum Teil auch in Fachkreisen wird deshalb das Amalgam heute in Frage gestellt.

Als Amalgam-Alternative wurden sogenannte Composite entwickelt. Diese Werkstoffe bestehen aus einer Kunststoffmatrix, in die Glaspartikel eingelagert sind. Die Aushärtungsreaktion beruht auf einer Photopolymerisation. Ein Nachteil dieser Werkstoffe ist die aufwendige Verarbeitung mit Klebeverbindungen zum Dentin und zum Schmelz. Composite haben eine starke Polymerisations-Schrumpfung. Um die Polymerisations-Schrumpfung zu optimieren, muß das Material daher in mehreren Schichten aufgetragen und auspolymerisiert werden. Würde dies nicht eingehalten, gäbe es infolge Schrumpfung des Materials einen Randspalt zwischen Zahn und Füllung, der das Einwandern der für die Entstehung der Karies verantwortlichen Bakterien fördert und damit zu Sekundärkaries und zum vorzeitigen Verlust der Füllung führt.

Neuere Entwicklungen verwenden organisch modifizierte Keramiken ("Ormocere") als Füllungsmaterial, aber auch hier besteht noch ein deutlicher Anteil an Kunststoff. Kunststoffe haben generell nicht die Biokompatibilität, die ein keramischer Werkstoff hat.

Aus den genannten Gründen wäre es wünschenswert, einen rein mineralischen Werkstoff zu haben, der frei ist von metallischen Anteilen oder Kunststoff.

Mineralische Werkstoffe, die bei Umgebungstemperatur abbinden, sind aus der Zahnmedizin bekannt. Zum einen ist dies der Zinkphosphatzement, der als Unterfüllung für Amalgamfüllungen oder als Befestigungszement für Kronen und Brücken dient. Zinkphosphatzement wird als provisorisches Füllungsmaterial verwendet. Als definitives Füllungsmaterial ist Zinkphosphatzement nicht geeignet, da er eine zu geringe mechanische Festigkeit und eine zu geringe Lösungsresistenz aufweist.

Weitere mineralische Füllungswerkstoffe sind die Silikatzemente, deren Abbinde auf einer Reaktion zwischen einer Phosphorsäurelösung mit SiO_2 - und Al_2O_3 -Pulvern beruht.

Zusätzlich waren die sogenannten Steinzemente verbreitet, die aus einer Mischung von Silikat- und Zinkphosphatzement bestanden.

Beide letztgenannten Materialien werden heute wegen ihrer hohen Löslichkeit und geringen Verfärbungsresistenz als nichtmundbeständig angesehen und praktisch nicht mehr verwendet.

Mineralische Werkstoffe, die bei Umgebungstemperatur abbinden, sind aus der Bauindustrie als Bauzemente bekannt. Diese Werkstoffe basieren auf der Abbindereaktion von Calciumsilikaten und Aluminiumsilikaten mit Wasser. Dabei bilden sich hydratisierte Phasen, die gemäß Theorie nadelförmig verfilzen und damit die Festigkeit des Materials bewirken. Ein Vorschlag, Bauzemente als zahnärztliche Füllungsmaterialien zu verwenden, findet sich in der US-Patentschrift US-A 5,415,547. Die dort vorgeschlagene Zusammensetzung lehnt sich an die Originalzusammensetzung der Bauzemente an. Derartige Zemente haben für die zahnärztliche Anwendung mehrere Nachteile. So ist die graue Farbe unerwünscht, da Restaurationen heute zahnfarben sein sollten. Auch beträgt die Abbindezeit bei Bauzementen mehrere Stunden, so daß das Arbeiten mit derartigen Werkstoffen in der zahnärztlichen Praxis unmöglich ist.

Zahnfarbene Werkstoffe werden in der Zahnmedizin nicht nur als Füllungswerkstoffe, sondern auch für die Verblendung von metallischen Gerüsten für Kronen und Brücken benötigt. In diesem Fall werden heute entweder Kunststoffe, Composite oder Verblendkeramiken verwendet.

Die Verblendkunststoffe und die Composite haben den Nachteil des Kunststoffanteils, der eventuell Unverträglichkeitsreaktionen auslösen kann. Die Verblendkeramiken werden bei Temperaturen von 800–950°C auf das Legierungsgerüst aufgebrannt. Dabei kann es zur Verformung des Metallgerüsts und damit zu Paßungenauigkeiten kommen, die den Sitz der Rekonstruktion auf dem Zahnstumpf beeinträchtigen und damit zu Sekundärkaries führen kann.

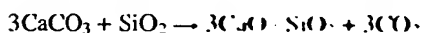
Es ist von diesem Stand der Technik ausgehend Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen keramischen Werkstoff anzugeben, der nicht nur eine hohe biologische Verträglichkeit aufweist, sondern auch vielseitig als Material für zahnärztliche Füllungen und als Verblendwerkstoff sowie als Werkstoff für mineralische Kronen und Brücken und für weitere medizinische Zwecke verwendet werden kann. Der Werkstoff sollte die Schwierigkeiten, die bei den Werkstoffen des Standes der Technik auftreten, nicht zeigen.

Diese Aufgaben werden durch einen keramischen Werkstoff gelöst, der als Hauptbestandteil $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einer Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ enthält. Der erfindungsgemäße Werkstoff weist eine Abbindezeit für eine Zahnfüllung auf, die in einer praxistgerechten Größenordnung von z. B. 1 bis 15 Minuten, bevorzugt 4 bis 10 Minuten, liegt. Trotz dieser geringen Abbindezeit weist das abgebundene Material eine sehr hohe Festigkeit von etwa 200 MPa bis etwa 400 MPa, z. B. etwa 280 MPa auf, was in etwa der Festigkeit von Amalgam entspricht. Darüberhinaus zeigt das abgebundene Material nicht die unerwünschte graue Zementfarbe, und der Zahnzement kann leicht so angepaßt werden, daß seine optischen Eigenschaften denen natürlicher Zähne entsprechen, beispielsweise durch Zusatz von geeigneten Metalloxiden.

Erfindungsgemäß wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffs und die Verwendung dieses Werkstoffs für Zahnfüllungen und Zahnprothesen zur Verfügung gestellt.

Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff kann darüberhinaus auch als Knochenzement eingesetzt werden, da er eine hervorragende Verträglichkeit zu natürlichem Knochengewebe aufweist. Insbesondere kann er als Knochenzement im Kopfbereich eingesetzt werden und die dort häufig verwendeten Hydroxylapatitzemente ersetzen.

Calciumoxid und Siliciumdioxid bilden Mischverbindungen, die in verschiedenen Modifikationen vorkommen können. Ein entsprechendes Phasendiagramm ist beispielsweise in J. Am. Ceram. Soc. 42 [9] 414 (1959) veröffentlicht. Für die vorliegende Erfindung ist ausschließlich die Mischverbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ verwendbar. Diese Verbindung entsteht z. B. wenn Siliciumdioxid mit einer ausreichenden Menge Calciumcarbonat bei hohen Temperaturen umgesetzt wird:



Diese Umsetzung und die Herstellung der verschiedenen CaO-SiO_2 -Mischverbindungen sind im Stand der Technik bekannt.

Es ist erfindungswesentlich, daß der erfindungsgemäße Werkstoff eine bestimmte Korngrößenverteilung aufweist. Hierdurch sind die hervorragenden Eigenschaften bezüglich Abbindezeit und Festigkeit bedingt. Insbesondere muß die Korngrößenverteilung so sein, daß der gemittelte Korndurchmesser $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ ist. Bevorzugt ist der Korndurchmesser $D_{63} \leq 15 \mu\text{m}$. Der D_{63} -Wert wird nach DIN 66145 (April 1976) bestimmt. Der D_{63} -Wert bezieht sich auf den Kugeldurchmesser (Äquivalenzdurchmesser) der Teilchen. Die Angabe $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ besagt, daß 63,2% ($= 1 - e^{-1}$) des Gesamtvolumens der Teilchen einen Kugeldurchmesser bis zu $20 \mu\text{m}$ aufweisen. Trägt man den Teilchendurchmesser gegen die Summenkurve der Teilchen auf, so kann der D_{63} -Wert senkrecht unter dem Schnittpunkt mit der Summenkurve und der Parallelen im Abstand $D = 63,2\%$ zur Abszissenachse abgelesen werden.

Bevorzugt ist die Korngrößenverteilung $D_{63} \leq 15 \mu\text{m}$, stärker bevorzugt ist $D_{63} \leq 10 \mu\text{m}$. Bevorzugt ist die Korngrößenverteilung $D_{63} \geq 1 \mu\text{m}$, und besonders bevorzugt ist D_{63} daher von 1 bis $15 \mu\text{m}$ und insbesondere von 1 bis $10 \mu\text{m}$. Durch Variieren des D_{63} -Werts innerhalb der erfindungsgemäßen Grenze kann die Abbindezeit in dem gewünschten Bereich von 1 bis 15 Minuten, bevorzugt 4 bis 10 Minuten, eingestellt werden.

Der erfindungsgemäße Werkstoff kann außer dem $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ noch weitere Stoffe enthalten, z. B. weitere anorganische Zemente, jedoch ist dies nicht bevorzugt, da der erfindungsgemäße Werkstoff hierdurch einen Teil seiner günstigen Eigenschaften verlieren kann. Im allgemeinen enthält der erfindungsgemäße keramische Werkstoff als Hauptbestandteil (das heißt als Bestandteil, der in dem Werkstoffgemisch am häufigsten vorkommt) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einer Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es jedoch, wenn der keramische Werkstoff zumindest 90 Gew.-% des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit der Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ enthält. Stärker bevorzugt ist es, wenn der keramische Werkstoff zumindest 95 Gew.-% an $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ enthält, und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht der keramische Werkstoff praktisch vollständig aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit der entsprechenden Korngrößenverteilung, wobei allenfalls übliche Verunreinigungen bzw. übliche Zusatzstoffe, wie sie im folgenden noch näher beschrieben werden, in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, vorhanden sind.

Der erfindungsgemäße Werkstoff hat bevorzugt eine sehr enge Korngrößenverteilung. Insbesondere liegen bevorzugt keine sehr groben Teile in dem erfindungsgemäßen Werkstoff vor, da diese die Eigenschaften des Werkstoffs ungünstig beeinflussen können. Daher weisen in dem $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bevorzugt zumindest 90% aller Körner einen Durchmesser von nicht mehr als $40 \mu\text{m}$, insbesondere von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$, auf. Stärker bevorzugt ist es, wenn zumindest 95% aller Körner einen Durchmesser von nicht mehr als $40 \mu\text{m}$, insbesondere von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$, aufweisen, und am stärksten bevorzugt ist es, wenn praktisch alle Körner, das heißt zumindest 99%, einen Durchmesser von nicht mehr als $40 \mu\text{m}$, insbesondere von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$ aufweisen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Werkstoffs ist es, daß er leicht an die optischen Eigenschaften natürlicher Zähne angepaßt werden kann. Hierzu können z. B. Metalloxide zugemischt werden, die dem Werkstoff die entsprechenden zahnähnlichen optischen Eigenschaften verleihen (z. B. Farbe, Transluzenz, Opaleszenz und Fluoreszenz). Geeignete Metalloxide sind im Stand der Technik bekannt, und hier kann z. B. auf Wozniak WT, Siev ED, Lim J, McGill SL, Sabri Z, Moser JB: Color mixing in dental porcelain, Dent. Materials 9 (1993) 229–233 verwiesen werden. Einzelne

Metalloxide und die hierdurch verliehenen Farbnuancen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Eisenoxid	rot
Chromoxid	grün
Kobaltoxid	blau
Iridiumoxid	schwarz
Silberoxid	orange
Nickeloxid	grau
Goldoxid	purpur
Zinnoxid	weiß
Titanoxid	gelblich-braun
Manganoxid	violett

In der Regel werden dem erfindungsgemäßen keramischen Werkstoff nicht mehr als bis zu 5 Gew.-% Metalloxide zugesetzt, bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%. Die Metalloxide können dem keramischen Werkstoff direkt zugesetzt werden, so daß ein keramischer Werkstoff mit verschiedenen zahnähnlichen optischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt wird.

Weitere geeignete Zusatzstoffe, z. B. solche Zusatzstoffe, die im Laufe der Zeit Fluoridionen freisetzen und dadurch das Auftreten von Sekundärkaries verhindern, können ebenfalls dem erfindungsgemäßen keramischen Werkstoff zugesetzt werden. Geeignete Zusatzstoffe sind z. B.:

SiO_2	Quarzglas, kristallin und amorph
Al_2O_3	Korund
TiO_2	Titandioxid
SnO_2	Zinnoxid
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Hydroxylapatit, Knochen- und Zahnmineral
$5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	Silikokarnotit (kann bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Werkstoffes am Zahn in situ gebildet werden)
$7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	ähnlich dem Silikokarnotit
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaF}_2$	Cuspidin, Fluorspender
$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{TiO}_8$	Fresnoid, erzeugt Röntgenopazität
$\text{Na}_2\text{BaSi}_2\text{O}_6$	erzeugt Röntgenopazität

Die vorstehenden möglichen Zusatzstoffe dienen im wesentlichen zur Erhöhung der Abrasion und der Druckfestigkeit sowie zur Verringerung der Korrosion. Einige der Zusatzstoffe wie in der Tabelle angegeben dienen beispielsweise als Fluorspender bzw. zur Erzeugung einer Röntgenopazität. Die Zusatzstoffe sind bevorzugt in einer Gesamtmenge von bis zu 1 Gew.-% vorhanden.

Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff weist einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von 12 bis $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf. Dieser Wärmeausdehnungskoeffizient entspricht praktisch identisch demjenigen von Zahnschmelz. Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Werkstoffes als Zahnfüllungsmittel bzw. Zahnersatzmittel tritt daher fast kein Spalt auf, die Spaltgröße (berechnet für einen Temperaturunterschied von 26 K und einen Durchmesser der Füllung von 4 mm) beträgt allenfalls 0,07 bis 0,2 μm , eine Größenordnung durch die keine Bakterien eindringen können. Daher ist bei Verwendung des erfindungsgemäßen Werkstoffes die Verwendung eines sogenannten Bonders nicht notwendig, was einen Vorteil gegenüber bekannten Werkstoffen darstellt, sowohl bezüglich der Einfachheit der Anwendung als auch bezüglich der Be-

ständigkeit der Füllung bzw. des Zahnersatzmaterials. Beim Einbringen des erfindungsgemäßen Werkstoffs in den Zahn kann darüberhinaus Silikokarnotit in situ gebildet werden, das dann zusätzlich als Bonder wirkt. Die Verwendung eines Bonders ist erfindungsgemäß zwar nicht ausgeschlossen, jedoch in der Regel nicht notwendig.

Der erfindungsgemäße Werkstoff zeigt eine ausgesprochen geringe Korrosionsrate in der Größenordnung von 0,001 mm/h (gemäß ISO 9917, EN 29917).

Die Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs erfolgt im Prinzip, indem Calciumcarbonat und fein disperses Siliciumdioxid (Silicagel) im geeigneten Verhältnis gemischt und bei hohen Temperaturen von über 1000°C, bevorzugt über 1300°C, besonders bevorzugt etwa 1500°C, für eine ausreichend lange Zeit miteinander umgesetzt werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in üblichen Mühlen, z. B. auf einer Planetenkugelmühle oder einer Fließbettgegenstrahlmühle, gemahlen und, falls notwendig, gesichtet, so daß sich die gewünschte Korngrößenverteilung ergibt.

In einem bevorzugten Verfahren wird der keramische Werkstoff nach dem Einwiegen und Mischen in mehreren Brenngängen geheizt, nach jedem Brenngang abgekühlt und gemörsert. Bevorzugt sind zwei bis zehn Brenngänge, stärker bevorzugt zwei bis sechs Brenngänge und am meisten bevorzugt vier oder fünf Brenngänge. Jeder Brenngang besteht zunächst aus einer Aufheizphase auf die gewünschte Temperatur, gegebenenfalls einer Haltezeit bei der gewünschten Temperatur und einer Abkühlzeit. Bevorzugt wird hierbei so vorgegangen, daß die Temperatur späterer Brenngänge genauso hoch oder höher ist als die Temperatur früherer Brenngänge.

Das Mischen erfolgt auf übliche Art und Weise mit einer üblichen Mischvorrichtung. Es sollte jedoch sehr sorgfältig gemischt werden. Die besonders bevorzugte Vorgehensweise zur Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) besteht darin, daß zunächst CaCO_3 und SiO_2 abgewogen werden. Bevorzugt ist die Menge an CaCO_3 etwa fünfmal so groß wie die Menge an SiO_2 . Die Verbindungen werden zu einem Pulver gemörsert und sorgfältig in einem üblichen Mischer mehrere Stunden, beispielsweise fünf bis 15 Stunden, bevorzugt acht bis zehn Stunden, gemischt. Die anschließenden Arbeiten finden bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre statt, da die Feuchtigkeit bzw. das Kohlendioxid der Luft zu einer unkontrollierten Bildung von Ca(OH)_2 und CaCO_3 führen können. Die Art des Schutzgases ist nicht wesentlich, es muß jedoch trocken sein. Besonders bevorzugt wird als Schutzgas Stickstoff oder Argon verwendet. Das gemischte Pulver wird gegebenenfalls nochmals gemörsert und in einem, bevorzugt in mehreren, Brenngängen gebrannt. Nach dem letzten Brenngang wird das Material definiert auf Korngrößen unter 20 µm, bevorzugt unter 15 µm, besonders bevorzugt unter 10 µm, heruntergemahlen und gegebenenfalls gesichtet.

Die Herstellung und die gesamte Verarbeitung erfolgen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und CO_2 oder unter genau definierten Feuchtigkeits- und CO_2 -Dampfdrücken. Hierunter fallen nicht nur die einzelnen Brennstufen, sondern auch das Mörsern, das Mahlen, gegebenenfalls das Sichten, das Abmischen, das Verpacken und der Transport bis zur unmittelbaren Verwendung durch den Zahnarzt. Daher ist die Verpackung des keramischen Werkstoffs bevorzugt luftdicht, und bevorzugt wird unter trockenem Schutzgas verpackt, gelagert und transportiert.

Nach dem Mahlen bzw. Sichten auf die gewünschte Korngrößenverteilung wird das so erhaltene $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gegebenenfalls mit den weiteren Bestandteilen gemischt.

Durch routinemäßige Variation der Herstellbedingungen, wie Zahl der Brennvorgänge, Dauer und Temperatur der Brennvorgänge, etc. sowie durch Verwendung geeigneter Zusatzstoffe, wie geeigneter Metalloxide oder anderer Zusatzstoffe, kann insbesondere die Druckfestigkeit des Materials variiert werden. Hier sind Druckfestigkeiten bis zu 400 N/mm² und auch darüber möglich. Im allgemeinen wird die Druckfestigkeit bei etwa 300 N/mm² oder darüber liegen.

Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff kann bevorzugt als zahnärztliches Füllungsmaterial verwendet werden. Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff findet auch Anwendung in anderen zahnmedizinischen Bereichen. So kann er insbesondere als Verblendwerkstoff für metallische oder keramische Kronen oder Brückengerüste verwendet werden, oder auch als Material für rein mineralische Kronen und Brücken. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäße Werkstoff auch als Knochenzement und Knochenersatzmaterial, insbesondere im Kopfbereich, verwendet werden und die dort üblichen Hydroxylapatitzemente ersetzen. Bevorzugt ist jedoch eine Verwendung im zahnmedizinischen Bereich.

Die Verarbeitung des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffs zu den zahnärztlichen Füllungsmaterialien, Verblendwerkstoffen, Kronen oder Brücken erfolgt auf übliche Art und Weise, wie es einem Zahnarzt bekannt ist. Insbesondere wird der keramische Werkstoff, gegebenenfalls nach vorheriger Abmischung mit einer geeigneten Menge an Metalloxiden zur Einstellung der erwünschten zahnähnlichen optischen Eigenschaften, an den Zahnarzt oder das Zahnlabor geliefert und dort mit einer geeigneten Menge wäßriger Lösung verrührt und auf übliche Art und Weise in den Zahn eingebracht. Üblicherweise ist die Menge des keramischen Werkstoffs zweibis fünfmal so hoch, wie die Menge der verwendeten wäßrigen Lösung, bevorzugt drei- bis viermal so groß, beispielsweise wird die 3,5-fache Menge keramischer Werkstoff, bezogen auf die wäßrige Lösung, verwendet. Die Vorbereitung des Zahns erfolgt wie es auf dem Fachgebiet üblich ist. Ein weiterer Vorteil des Materials ist es, daß auf die bei den herkömmlichen Füllungsmaterialien notwendige Untertüllung verzichtet werden kann. Anschließend läßt man die Füllung für die erforderliche Zeit aushärten.

Eine geeignete wäßrige Lösung enthält bevorzugt neben Wasser noch CaCl_2 und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die Oberflächenspannung verringern und damit die Benetzung erhöhen, z. B. Polyvinylalkohol oder Silane.

Der keramische Werkstoff kann in Form eines Kits zur Verfügung gestellt werden, bei dem in einer Verpackung, aber getrennt voneinander, der keramische Werkstoff, gegebenenfalls nach Zumischung von Metalloxiden und weiteren Zusatzstoffen, und die wäßrige Lösung vorliegen. Der Zahnarzt bzw. das zahntechnische Labor müssen dann vor der Anwendung den keramischen Werkstoff und die beigelegte wäßrige Lösung miteinander auf übliche Art und Weise anmischen. Für eine übliche Anwendung werden 0,1 g bis 2 g keramischer Werkstoff benötigt, und da die Menge an wäßriger Lösung etwa 1/3 der Menge des keramischen Werkstoffs ausmacht, besteht eine Packungseinheit damit aus 0,1 g bis 2 g keramischer Werkstoff und getrennt davon 0,03 g bis 0,8 g der wäßrigen Lösung.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

65,755 g CaCO_3 und 13,158 g SiO_2 werden eingewogen und mit einer üblichen Mischvorrichtung auf übliche Art und Weise sehr sorgfältig für circa 8 bis 10 Stunden gemischt. Alle folgenden Arbeitsschritte werden unter trockenem Argon

als Schutzgas durchgeführt.

Das gemischte Material wird in einem ersten Brenngang 5 Stunden auf 1100°C aufgeheizt, 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 3 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Material wird gemörsert und anschließend einem zweiten Brenngang unterworfen. In diesem zweiten Brenngang wird das Material auf 1300°C aufgeheizt, dort 4 Stunden gehalten und anschließend innerhalb von 1 Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Material wird erneut gemörsert und in einem dritten Brenngang auf 1500°C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 1 Stunde gehalten und dann innerhalb von 1 Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erneutem Mörsern wird das Material in einem vierten Brenngang erneut auf 1500°C aufgeheizt, dort 5 Stunden gehalten und innerhalb von 1 Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Material wird erneut gemörsert, in einer Planetenkugelmühle gemahlen und gesichtet, so daß sich die in Fig. 1 gezeigte Teilchengrößenverteilung ergibt. Das Material wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und TG-DSC-Messungen auf Phasenreinheit bzw. Verunreinigungen überprüft und war im Rahmen der Meßgenauigkeit phasenrein und frei von Verunreinigungen.

Zum Mahlen des fertigen Produkts wurde die Planetenkugelmühle PM 400 der Firma Retsch mit einem ZrO₂-Mahlbecher und ZrO₂-Kugeln verwendet. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde eine Fließbettgegenstrahlmühle 100 AFG der Firma Alpine verwendet, ohne daß sich das Versuchsergebnis nennenswert änderte.

Als Korngrößenmeßgerät wurde das Gerät Master Sizer Micro Plus der Firma Malvern verwendet. Die Korngrößenbestimmung erfolgte in Isopropanol, und die Messung wurde mit Hilfe der Mie-Korrektur ausgewertet. Folgende Parameter wurden eingestellt

Lichtbrechung des 3CaO·SiO ₂	1,714
Extinktion	0,01
Lichtbrechung von Isopropanol	1,39

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, hatte der Werkstoff einen gemittelten Durchmesser D₆₃ von 4,18 µm und 99,77% aller Körner hatten einen Durchmesser von weniger als 30 µm.

0,35 g des so erhaltenen Materials wurden mit 0,1 g H₂O 12 Sekunden in einem Titrationsgerät angemischt. Die so erhaltene Mischung wurde, wie es vom Amalgam her bekannt ist, plastisch in die Füllung eines Modellzahns eingebracht. Die Kavitätenanker wurden adaptiert und die Zahnform wurde ausmodelliert. Auf diese Art und Weise wurde eine Amalgam entsprechende Füllung des Materials hergestellt. Beim Einbringen der plastischen Masse in den Zahn wurde keine Abbinde-schrumpfung festgestellt.

Durch Anmischen des Materials auf übliche Art und Weise mit einer geeigneten Menge Wasser in einem Titrationsgerät wurde eine Verblendmasse hergestellt. Die Verblendmasse wurde plastisch auf ein zuvor gefertigtes Kronen- oder Brückengerüst aufgetragen, und die Zahnform wurde ausmodelliert.

Zur Herstellung einer vollkeramischen Krone bzw. Brücke wurde das Material auf übliche Art und Weise mit einer geeigneten Menge Wasser angemischt, und das so erhaltene plastische Material wurde auf ein Gipsmodell der zuvor präparierten Stümpfe aufgebracht. Anschließend wurde die Zahnform ausmodelliert.

Die Abbindezeit des Materials wurde nach ISO 9917: 1991 (E) bestimmt. Hierzu wurden Proben außerhalb der dort beschriebenen Apparatur angesetzt. Die Form wird bis zum Rand mit angesetztem Zement aufgefüllt. Die Form liegt dabei auf einer Aluminiumblech und ist auf 23 ± 1°C (Raumtemperatur) temperiert. 60 Sekunden nach Ende des Mischens wird die Form mitsamt der Folie und dem Zement in die Apparatur gegeben. Auf einen guten Kontakt zwischen Zement, Form, Folie und temperiertem Apparaturboden ist zu achten. 90 Sekunden nach Ende des Mischens senkt man die Drucknadel vorsichtig ab und setzt sie auf die Oberfläche. Dabei wird die Drucknadel ohne Feststellung abgesenkt. Nach 5 Sekunden hebt man die Nadel wieder an und untersucht die Oberfläche nach kreisförmigen Nadeleindrücken. Eventuell anhaftendes Material muß zwischen den Versuchen entfernt werden. In einem ersten Testdurchlauf wird dies alle 30 Sekunden wiederholt, bis man mit Hilfe einer Lupe keinen vollständigen Kreisabdruck mehr erkennen kann. Der zweite Durchlauf wird 30 Sekunden vor dem ungefähren Erhärtungspunkt begonnen und in Intervallen von 10 Sekunden durchgeführt. Hierbei ist wesentlich, daß das Führungslager der Drucknadel nur mit Vaseline, nicht mit Öl geschmiert werden darf.

Die Abbindezeit ist definiert als die Zeit zwischen dem Ende des Mischens und dem Zeitpunkt, an dem die Drucknadel keinen kompletten kreisförmigen Eindruck mehr hinterläßt. Für das in dem Beispiel hergestellte Material betrug die Abbindezeit 5 min 15 sec ± 15 sec.

Die Korrosionsmessung wurde nach ISO 9917, EN 29917 durchgeführt. Der Probenkörper hierbei wurde wie beschrieben angemischt, in die Form des beschriebenen Meßgerätes eingebracht und in die Presse eingespannt. Anschließend wurde die gesamte Anordnung 1 Stunde bei 37°C im Wärmeschrank aufbewahrt. Die Platten wurden entfernt, und die Oberfläche wurde plan geschliffen. Die Proben wurden anschließend 23 ± 0,5 Stunden in einem Wärmeschrank bei 37°C mit feuchtem Filterpapier gelagert.

Mindestens 18 Stunden vor Gebrauch wurden 9,08 g DL-Milchsäure zu 5 l mit Aqua deion aufgefüllt. Unmittelbar vor dem Gebrauch wurde der pH-Wert überprüft. Er betrug 2,7 ± 0,02. Anschließend wurde die Messung durchgeführt, wobei das Gerät solange in Betrieb bleibt, bis der Gesamtabtrag der Probenoberfläche zwischen 0,02 und 1,15 mm beträgt. Der zulässige Abtrag bei Zinkphosphatzementen darf 1 mm/Stunde nicht überschreiten. Der erfindungsgemäße Werkstoff zeigte eine Korrosionsrate von nur etwa 0,001 mm/Stunde.

Die Druckfestigkeit wurde nach ISO 9917 bestimmt, wobei ein Probenkörper mit 4 mm Durchmesser und 6 mm Höhe verwendet wurde. Die Druckfestigkeit betrug 250 N/mm² und lag damit im Bereich der Druckfestigkeit von Amalgam. Die Druckfestigkeit konnte durch Zusatz von Metalloxiden und anderen Zusatzstoffen zu dem erfindungsgemäßen Werkstoff noch erhöht werden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient des in den Beispielen hergestellten Materials wurde auf übliche Art und Weise be-

stimmt und betrug etwa $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Patentansprüche

1. Keramischer Werkstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als Hauptbestandteil $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einer Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 20 \mu\text{m}$ enthält. 5
2. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zumindest 90 Gew.-% des Werkstoffs ausmacht.
3. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zumindest 95 Gew.-% des keramischen Werkstoffs ausmacht. 10
4. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er vollständig aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und gegebenenfalls geringfügigen Zusätzen besteht.
5. Keramischer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ eine Korngrößenverteilung von $D_{63} \leq 10 \mu\text{m}$ aufweist.
6. Keramischer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest 90% aller Körner des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ einen Durchmesser von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$ aufweisen. 15
7. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest 95% aller Körner des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ einen Durchmesser von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$ aufweisen.
8. Keramischer Werkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest 99% aller Körner des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ einen Durchmesser von nicht mehr als $30 \mu\text{m}$ aufweisen. 20
9. Keramischer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 5 Gew.-% an Metalloxiden enthält, die von CaO und SiO_2 verschieden sind.
10. Kit, bestehend aus 0,3 bis 2 g keramischem Werkstoff und 0,03 bis 0,8 g einer wäßrigen Lösung.
11. Verwendung eines keramischen Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als zahnärztliches Füllungsmaterial, als Verblendwerkstoff für metallische oder keramische Kronen und Brückengerüste und als Material für rein mineralische Kronen und Brücken. 25
12. Verwendung eines keramischen Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Knochenzement und als Knochenersatzmaterial.
13. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem Calciumcarbonat mit Siliciumdioxid (Silicagel) bei einer Temperatur von etwa 1500°C zu $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ umgesetzt wird und das Material anschließend auf die gewünschte Korngrößenverteilung gemahlen wird. 30
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei unter Schutzgas gearbeitet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei teilweise oder vollständig unter Ausschluß von CO_2 und/oder Feuchtigkeit gearbeitet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei unter definiertem CO_2 - und/oder Wasserdampfdruck gearbeitet wird. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

Figur 1

